

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 C08G18/67 C08G18/42 C08G18/36 C09D175/16		
<p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C08G C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ^a	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 539 030 A (ICI PLC) 28 April 1993 (1993-04-28) page 3, line 27 – page 4, line 5 page 5, line 19 – page 5, line 30 page 8, line 57 – page 9, line 13 table 1 claims 1-3,5,15 -----	1-10
X A	GB 1 493 134 A (UCB SA) 23 November 1977 (1977-11-23) page 2, line 55 – page 2, line 84 page 3, line 78 – page 3, line 89 claims 1-3 ----- -/-	1 2-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>		
<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
6 December 2004		13/12/2004
Name and mailing address of the ISA		Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/009338

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 565 798 A (BORDEN INC) 20 October 1993 (1993-10-20) page 5, line 13 – page 5, line 26 page 7, line 43 – page 7, line 50 page 14, line 15 – page 15, line 9 claims 1,2	1,3,5-10
X	WO 00/02943 A (HIRAI TSUYOSHI ; JSR CORP (JP); KOMIYA ZEN (JP); UKACHI TAKASHI (JP);) 20 January 2000 (2000-01-20) page 4, line 18 – page 5, line 5 page 7, line 6 – page 8, line 21 table 1 claims 1,2,5,7	1,3,5-10
A	EP 1 336 629 A (DEGUSSA) 20 August 2003 (2003-08-20) claims 1,3-5,29	1-10
A	EP 1 323 785 A (DEGUSSA) 2 July 2003 (2003-07-02) claims 1-3	1-10
X	US 6 284 321 B1 (FINK DIETMAR ET AL) 4 September 2001 (2001-09-04) column 2, line 34 – column 3, line 33 claims 1,4,6	1
A		2-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP2004/009338	

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0539030	A 28-04-1993		AU 659495 B2 AU 2608192 A CA 2080277 A1 DE 69215329 D1 DE 69215329 T2 DK 539030 T3 EP 0539030 A1 JP 3566972 B2 JP 5262848 A US 5416880 A	18-05-1995 22-04-1993 12-04-1993 02-01-1997 03-04-1997 05-05-1997 28-04-1993 15-09-2004 12-10-1993 16-05-1995
GB 1493134	A 23-11-1977		AT 338295 B AT 537375 A AU 8293375 A BE 831185 A1 BR 7504387 A CH 596285 A5 DD 120040 A5 DE 2530896 A1 FI 751996 A FR 2277863 A1 IL 47681 A IT 1040885 B JP 51125171 A LU 72962 A1 NL 7508180 A SE 7507866 A	10-08-1977 15-12-1976 13-01-1977 12-01-1976 06-07-1976 15-03-1978 20-05-1976 29-01-1976 13-01-1976 06-02-1976 31-07-1978 20-12-1979 01-11-1976 31-05-1976 14-01-1976 13-01-1976
EP 0565798	A 20-10-1993		US 5352712 A AT 162163 T AT 236099 T CA 2082613 A1 DE 69224059 D1 DE 69224059 T2 DE 69232989 D1 DE 69232989 T2 DK 565798 T3 DK 745570 T3 EP 0565798 A1 EP 0745570 A2 ES 2111054 T3 GR 3026442 T3 JP 5306147 A US 5536529 A US 5639846 A	04-10-1994 15-01-1998 15-04-2003 17-10-1993 19-02-1998 10-06-1998 08-05-2003 13-11-2003 02-03-1998 22-04-2003 20-10-1993 04-12-1996 01-03-1998 30-06-1998 19-11-1993 16-07-1996 17-06-1997
WO 0002943	A 20-01-2000		JP 2000026555 A CN 1314923 T EP 1095085 A1 WO 0002943 A1 US 2002132118 A1	25-01-2000 26-09-2001 02-05-2001 20-01-2000 19-09-2002
EP 1336629	A 20-08-2003		DE 10250512 A1 BR 0300428 A CA 2419101 A1 EP 1336629 A2 JP 2003277466 A US 2004024118 A1	28-08-2003 17-08-2004 16-08-2003 20-08-2003 02-10-2003 05-02-2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP2004/009338	

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1323785	A	02-07-2003	DE BR CA EP JP US	10163826 A1 0205188 A 2414801 A1 1323785 A2 2003261821 A 2003125456 A1	03-07-2003 20-07-2004 22-06-2003 02-07-2003 19-09-2003 03-07-2003
US 6284321	B1	04-09-2001	DE AT BR CA DE DK EP ES JP NZ PT TW	4432644 A1 191227 T 9504009 A 2157657 A1 59508084 D1 702040 T3 0702040 A2 2144079 T3 8176471 A 272990 A 702040 T 495541 B	21-03-1996 15-04-2000 24-09-1996 15-03-1996 04-05-2000 10-07-2000 20-03-1996 01-06-2000 09-07-1996 28-05-1996 31-07-2000 21-07-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/009338

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		C08G18/67 C08G18/42 C08G18/36		C09D175/16
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C09D				
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile			Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 539 030 A (ICI PLC) 28. April 1993 (1993-04-28) Seite 3, Zeile 27 – Seite 4, Zeile 5 Seite 5, Zeile 19 – Seite 5, Zeile 30 Seite 8, Zeile 57 – Seite 9, Zeile 13 Tabelle 1 Ansprüche 1-3,5,15			1-10
X	GB 1 493 134 A (UCB SA) 23. November 1977 (1977-11-23)			1
A	Seite 2, Zeile 55 – Seite 2, Zeile 84 Seite 3, Zeile 78 – Seite 3, Zeile 89 Ansprüche 1-3			2-10
				-/-
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen			<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
<ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 		<ul style="list-style-type: none"> *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist 		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
6. Dezember 2004		13/12/2004		
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde		Bevollmächtigter Bediensteter		
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Heidenhain, R		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/009338

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 565 798 A (BORDEN INC) 20. Oktober 1993 (1993-10-20) Seite 5, Zeile 13 – Seite 5, Zeile 26 Seite 7, Zeile 43 – Seite 7, Zeile 50 Seite 14, Zeile 15 – Seite 15, Zeile 9 Ansprüche 1,2	1,3,5-10
X	WO 00/02943 A (HIRAI TSUYOSHI ; JSR CORP (JP); KOMIYA ZEN (JP); UKACHI TAKASHI (JP);) 20. Januar 2000 (2000-01-20) Seite 4, Zeile 18 – Seite 5, Zeile 5 Seite 7, Zeile 6 – Seite 8, Zeile 21 Tabelle 1 Ansprüche 1,2,5,7	1,3,5-10
A	EP 1 336 629 A (DEGUSSA) 20. August 2003 (2003-08-20) Ansprüche 1,3-5,29	1-10
A	EP 1 323 785 A (DEGUSSA) 2. Juli 2003 (2003-07-02) Ansprüche 1-3	1-10
X	US 6 284 321 B1 (FINK DIETMAR ET AL) 4. September 2001 (2001-09-04) Spalte 2, Zeile 34 – Spalte 3, Zeile 33 Ansprüche 1,4,6	1
A		2-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/009338

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0539030	A	28-04-1993		AU 659495 B2 AU 2608192 A CA 2080277 A1 DE 69215329 D1 DE 69215329 T2 DK 539030 T3 EP 0539030 A1 JP 3566972 B2 JP 5262848 A US 5416880 A		18-05-1995 22-04-1993 12-04-1993 02-01-1997 03-04-1997 05-05-1997 28-04-1993 15-09-2004 12-10-1993 16-05-1995
GB 1493134	A	23-11-1977		AT 338295 B AT 537375 A AU 8293375 A BE 831185 A1 BR 7504387 A CH 596285 A5 DD 120040 A5 DE 2530896 A1 FI 751996 A FR 2277863 A1 IL 47681 A IT 1040885 B JP 51125171 A LU 72962 A1 NL 7508180 A SE 7507866 A		10-08-1977 15-12-1976 13-01-1977 12-01-1976 06-07-1976 15-03-1978 20-05-1976 29-01-1976 13-01-1976 06-02-1976 31-07-1978 20-12-1979 01-11-1976 31-05-1976 14-01-1976 13-01-1976
EP 0565798	A	20-10-1993		US 5352712 A AT 162163 T AT 236099 T CA 2082613 A1 DE 69224059 D1 DE 69224059 T2 DE 69232989 D1 DE 69232989 T2 DK 565798 T3 DK 745570 T3 EP 0565798 A1 EP 0745570 A2 ES 2111054 T3 GR 3026442 T3 JP 5306147 A US 5536529 A US 5639846 A		04-10-1994 15-01-1998 15-04-2003 17-10-1993 19-02-1998 10-06-1998 08-05-2003 13-11-2003 02-03-1998 22-04-2003 20-10-1993 04-12-1996 01-03-1998 30-06-1998 19-11-1993 16-07-1996 17-06-1997
WO 0002943	A	20-01-2000		JP 2000026555 A CN 1314923 T EP 1095085 A1 WO 0002943 A1 US 2002132118 A1		25-01-2000 26-09-2001 02-05-2001 20-01-2000 19-09-2002
EP 1336629	A	20-08-2003		DE 10250512 A1 BR 0300428 A CA 2419101 A1 EP 1336629 A2 JP 2003277466 A US 2004024118 A1		28-08-2003 17-08-2004 16-08-2003 20-08-2003 02-10-2003 05-02-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. des Aktenzeichen
PCT/EP2004/009338

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1323785	A	02-07-2003	DE	10163826 A1		03-07-2003
			BR	0205188 A		20-07-2004
			CA	2414801 A1		22-06-2003
			EP	1323785 A2		02-07-2003
			JP	2003261821 A		19-09-2003
			US	2003125456 A1		03-07-2003
US 6284321	B1	04-09-2001	DE	4432644 A1		21-03-1996
			AT	191227 T		15-04-2000
			BR	9504009 A		24-09-1996
			CA	2157657 A1		15-03-1996
			DE	59508084 D1		04-05-2000
			DK	702040 T3		10-07-2000
			EP	0702040 A2		20-03-1996
			ES	2144079 T3		01-06-2000
			JP	8176471 A		09-07-1996
			NZ	272990 A		28-05-1996
			PT	702040 T		31-07-2000
			TW	495541 B		21-07-2002

Strahlenhärtbares ungesättigtes Polyesterurethanharz

Die Erfindung betrifft ein strahlenhärtbares ungesättigtes Polyesterurethanharz. Sie betrifft weiter ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung als Bindemittel für Beschichtungen insbesondere auf Metallen.

Strahlenhärtbare Harze auf Basis von Polyesterurethan-Acrylaten sind beispielsweise bekannt aus der DE 198 35 849 A1. Gegenüber diesen Harzen für Pulverlacke besteht die Aufgabe, Harzlösungen mit einer solchen Viskosität bei einem Festkörper-Massenanteil von über 50 % bereitzustellen, die einen Auftrag auf Substrate durch Spritzen oder Walzen bei Raumtemperatur (23 °C) mit hoher Beschichtungsgeschwindigkeit ermöglichen. Die Viskosität eines derartigen Beschichtungsmittels lässt sich zwar durch Zusatz von Reaktivverdünnern vermindern; diese werden bei der Strahlenhärtung in die Beschichtung eingebaut, führen jedoch zur Versprödung und Verschlechterung der Haftung auf dem Substrat.

Bei den Untersuchungen, die zu der vorliegenden Erfindung geführt haben, wurde festgestellt, daß durch den Einbau von gegebenenfalls ungesättigten Fettsäuren in Polyesterurethan-Acrylate deren Viskosität vermindert und gleichzeitig die Haftung auf Untergründen, insbesondere auf Metallen, deutlich verbessert wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze ABC enthaltend Bausteine abgeleitet von einem gegebenenfalls ungesättigten Polyesterharz A, von mehrfunktionellen Isocyanaten B und Hydroxylgruppen enthaltenden olefinisch ungesättigten Monomeren C. Zur Formulierung von Beschichtungsmitteln werden die ungesättigten Polyesterurethanharze mit Reaktivverdünner D gemischt, die mindestens eine mit dem ungesättigten Polyesterurethanharz copolymerisierbare Doppelbindung pro Molekül enthalten, und die bevorzugt eine Hydroxylzahl von 0 mg/g bis 10 mg/g, besonders bevorzugt 0 mg/g bis 5 mg/g aufweisen.

Die Polyesterharze A enthalten Bausteine abgeleitet von zweiwertigen aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen A1 mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls Polyoxyalkylenpolyolen A1' mit Alkylengruppen mit 2 bis 6, bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und zahlenmittleren Polymerisationsgraden von 2 bis 40, bevorzugt von 3 bis 35,

wobei diese bevorzugt im Mittel zwei Hydroxylgruppen je Molekül aufweisen, von drei- oder mehrwertigen aliphatischen Alkoholen A2 mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, mindestens zweiwertigen aliphatischen oder aromatischen Säuren A3 mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, und gegebenenfalls ungesättigten Fettsäuren A4 mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt betragen die Massenanteile in der Kondensationsmischung zur Herstellung des Polyesters A für die Komponenten A1 bis A4 2 % bis 20 %, 5 % bis 40 %, 5 % bis 50 %, und 15 % bis 60 %, wobei die Summe der Massenanteile in jedem Fall 100 % ergibt. Bevorzugt sind die Massenanteile für die Komponenten A1 bis A4 5 bis 15 %, 10 % bis 30 %, 10 % bis 40 % und 20 % bis 50 %.

Bevorzugt werden für die Komponente A1 Glykol, 1,2- und 1,3-Propylen glykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,5-Dihydroxy-3-oxapentan, 1,8-Dihydroxy-3,6-dioxaoctan, Neopentylglykol, 1,4-Dihydroxycyclohexan und 1,4-Cyclohexandimethanol sowie bi- und polycyclische aliphatische Alkohole wie der sogenannte "TCD-Alkohol" (Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol).

Bevorzugte Polyoxyalkylenpolyole A1' sind Oligo- und Poly-äthylenglykol und Oligo- und Poly-propylen glykol sowie das sogenannten Poly-THF (Oligo- und Poly-1,4-butylenglykol). Die zahlenmittlere molare Masse M_n dieser Polyoxyalkylenpolyole A1' beträgt bevorzugt 62 g/mol bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt 300 g/mol bis 2000 g/mol.

Bevorzugt werden für die Komponente A2 Glycerin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Ditrimethyloläthan, Ditrimethylolpropan, Dipentaerythrit, Sorbit und Mannit.

Bevorzugt werden für die Komponente A3 als zweibasige Säuren Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalin-2,3- und 2,6-dicarbonsäure und Cyclohexanddicarbonsäure, unter den dreibasigen Säuren werden Trimellithsäure, Trimesinsäure und Sulfoisophthalsäure bevorzugt; ebenso können in geringen Anteilen von bis zu 0,1 mol/mol an der Stoffmenge der Säuren gemäß A3 auch vier- oder mehrbasige Säuren wie Benzol- und Benzophenon-tetracarbonsäure eingesetzt werden.

Selbstverständlich kann man bei der Polykondensation zumindest teilweise auch Anhydride oder andere reaktive Derivate der Säuren A3 wie beispielsweise deren Methylester einsetzen; ebenso

kann man zumindest teilweise Ester der Alkohole A1 und/oder A2 mit flüchtigen Säuren wie Essigsäure einsetzen.

Bevorzugt werden für die Komponente A4 Palmitoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure, Sorbinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachidonsäure und Clupanodonsäure. Ebenso geeignet sind die aus natürlichen Ölen gewonnene Mischungen solcher Fettsäuren wie Leinölfettsäure, Tallölfettsäure, Sonnenblumenölfettsäure, Ricinusölfettsäure, Kokosnußölfettsäure und Erdnußölfettsäure.

Die mehrfunktionellen Isocyanate B haben mindestens zwei Isocyanatgruppen und sind bevorzugt ausgewählt aus aliphatischen linearen, verzweigten und cyclischen Diisocyanaten mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest sowie aromatischen Diisocyanaten mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Arylrest, sowie aus Allophanaten, Isocyanuraten, Biureten und Uretdionen der genannten Isocyanate. Bevorzugt werden 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, Bis(4-isocyanatophenyl)-methan und Tetramethylxylylendiisocyanat sowie die oben genannten Derivate dieser Isocyanate.

Die Hydroxylgruppen enthaltenden olefinisch ungesättigten Monomeren C sind ausgewählt aus Allylalkohol, Methallylalkohol, und den Monoestern C2 von zwei- oder mehrwertigen Alkoholen wie unter A1 und A2 genannt mit olefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren C21 wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsäure, Crotonsäure und Isocrotonsäure. Bevorzugt werden Hydroxyäthy(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-1-methyläthyl(meth)acrylat und 2-Hydroxy-2-methyläthyl(meth)acrylat.

Die Reaktivverdünner D enthalten mindestens eine mit dem ungesättigten Polyesterurethanharz copolymerisierbare Doppelbindung. Sie weisen bevorzugt eine Hydroxylzahl von 0 mg/g bis 10 mg/g, besonders bevorzugt 0 mg/g bis 5 mg/g auf. Bevorzugt werden lineare Acetale von zweiwertigen Alkoholen gemäß A1, die mit zwei Molekülen der unter C21 genannten Säuren verestert sind, sowie cyclische Acetale von mehrwertigen Alkoholen gemäß A2, die mit mindestens einem Molekül einer der unter C21 genannten Säuren verestert sind. Besonders bevorzugt werden Trimethylolpropanformal(meth)acrylat und Penterythritformaldi(meth)acrylat.

Die Herstellung der ungesättigten Polyesterurethanharze ABC erfolgt durch Polykondensation der Komponenten A1 bis A4 zu dem Polyester A, der anschließend, bevorzugt in Gegenwart eines Katalysators und eines Polymerisationsinhibitors, mit dem Reaktionsprodukt BC aus einem mehrfunktionellen Isocyanat B und einer Hydroxylgruppen enthaltenden ungesättigten Verbindung C umgesetzt wird, wobei die reaktiven Isocyanatgruppen in BC vollständig verbraucht werden. Das Reaktionsprodukt BC weist im Mittel mindestens eine Isocyanatgruppe und mindestens eine olefinische Doppelbindung auf.

Die Polykondensation wird bei Temperaturen von 120 °C bis 200 °C durchgeführt, dabei beträgt die Reaktionszeit zwei bis zwanzig Stunden. Zur Erleichterung der Entfernung des Kondensationsprodukts (Wasser, oder im Fall der reaktiven Derivate auch niedere Alkohole oder flüchtige Säuren) kann ein Kreislaufmittel zugesetzt werden, das mit dem entstehenden Wasser ein Azeotrop bildet und nach Kondensation und Phasentrennung wieder zurückgeführt wird. Nach beendeter Reaktion wird das Kreislaufmittel, bevorzugt durch Destillation unter verminderter Druck, abgetrennt.

Der Polyester A wird dann mit dem separat hergestellten Addukt aus dem Isocyanat B und der Hydroxylgruppen enthaltenden ungesättigten Verbindung C umgesetzt, wobei metallorganische Verbindungen wie Dibutylzinndilaurat, organische Titanverbindungen oder Salze oder Chelate von Wismut als Katalysator zugesetzt werden können. Nach beendeter Urethanbildung (vollständiger Verbrauch der Isocyanatgruppen aus BC) wird bevorzugt der Reaktivverdünner D zugesetzt. Dabei wird ein Festkörper-Massenanteil von ca. 50 % bis ca. 70 % eingestellt, bezogen auf die Masse der flüssigen Mischung von ABC und D. Der Zusatz des Reaktivverdünners kann insbesondere bei der Reaktionstemperatur für die Polykondensation erfolgen, da die Mischung auf diese Weise niederviskos und gut rührbar bleibt.

Die Mischung von dem ungesättigten Polyesterurethanharz und dem Reaktivverdünner kann in dünner Schicht von 20 µm bis 80 µm (Trockenschichtdicke) auf beliebige Substrate, bevorzugt auf Metalle, insbesondere unedle Metalle, aufgebracht werden. Zur Beschleunigung der Härtung durch energiereiches Licht oder Bestrahlung wird üblicherweise ein Photoinitiator zugesetzt.

Das beschichtete Substrat wird anschließend bestrahlt, durch UV-Licht oder durch Elektronenstrahlen, und dadurch gehärtet. Als Substrate werden bevorzugt Metalle, Holz, Papier, Pappe

oder Kunststoffe eingesetzt. Die ausgehärteten Beschichtungen zeigen eine ausgezeichnete Haftung auf dem Untergrund, insbesondere auf Metallen. Die so beschichteten Bleche lassen sich an derselben Stelle mehrfach um 90° biegen ohne Ablösung der Beschichtung. Daher sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel insbesondere zum Beschichten von Metallbändern (coil-coating) geeignet, die später durch Pressen, Tiefziehen oder Stanzen verformt werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele

Beispiel 1 Herstellung eines Polyesters

62,1 g Glykol, 134,2 g Trimethylolpropan, 146,1 g Adipinsäure und 280 g Erdnußölfettsäure wurden gemischt und unter Zusatz von 0,2 g Zinnoctoat und 30 g Methylisobutylketon auf 180 °C erhitzt. Das Destillat wurde kondensiert und nach Phasentrennung wurde das Lösungsmittel zurückgeführt. Nach ca. 10 Stunden war eine Säurezahl von unter 5 mg/g erreicht. Das Lösungsmittel wurde durch Destillation unter verminderter Druck abgezogen, es verblieben ca. 569 g eines Polyesters.

Beispiel 2 Herstellung eines olefinisch ungesättigten Monoisocyanats

174 g Toluylendiisocyanat wurden mit 116 g Hydroxyäthylacrylat bei 25 °C unter Kühlung vermischt. Die Mischung wurde vorsichtig auf 65 °C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten, bis die Isocyanatkonzentration konstant war.

Beispiel 3 Herstellung eines Beschichtungsmittels

100 g des Polyesters aus Beispiel 1 wurden mit 0,2 g Hydrochinonmonomethyläther und 0,2 g Dibutylzinndilaurat auf 50 °C geheizt. Zu dieser Mischung wurden portionsweise 70 g des ungesättigten Isocyanats aus Beispiel 2 gegeben. Die Temperatur wurde durch Kühlung auf unter 80 °C gehalten. Nach beendeter Zugabe wurde bei 80 °C weiter gerührt, bis kein Isocyanat mehr nachzuweisen war (vier Stunden). Anschließend wurden 113,4 g Trimethylolpropan-formalacrylat zugegeben, und die erhaltene Mischung wurde auf Raumtemperatur (23 °C) abgekühlt. Die Mischung wies einen Festkörper-Massenanteil von ca. 60 % und eine Viskosität bei 23 °C und 25 s⁻¹ von 2980 mPa · s auf.

Beispiel 4 Prüfung der Beschichtung

Das Beschichtungsmittel des Beispiels 4 und zum Vergleich ein handelsübliches Polyesterurethan-Acrylatharz mit Trimethylolpropanformalacrylat als Reaktivverdünner (Festkörper-Massenanteil 55 %) wurden mit 5 g eines Photoinitiators (@Darocure 1173, Benzophenon-Typ) auf 100 g des reaktivverdünnerhaltigen Bindemittels formuliert. Dabei ergab sich für das Beschichtungsmittel mit der Mischung aus Beispiel 4 eine Viskosität bei 23 °C und 25 s⁻¹ von 3000 mPa · s und für das Vergleichsbeispiel eine Viskosität bei 23 °C und 25 s⁻¹ von 7660 mPa · s.

Die Pendelhärte des Films (gemessen auf einer Glasplatte bei 50 µm Schichtdicke des Trockenfilms) betrug 24 h nach der Härtung bei dem Beschichtungsmittel des Beispiels 4 83 s, bei dem Vergleich 33 s.

Mit diesen Klarlacken wurden ein Rostschutz-Bonderblech (Stahlblech aus ST 1405, unbehandelt, einseitig geschliffen, Beispiel 4.1 und 4.1V) und ein Stahlblech 26S/60/OC (aus ST 1405, spritzphosphatiert, Beispiel 4.2 und 4.2 V) beschichtet und durch Bestrahlen mit UV-Licht aus einer Quecksilberdampflampe (Leistung 80 Watt, 10 cm Abstand, 4 m/min Bandgeschwindigkeit) gehärtet. Die Naßfilmdicke war jeweils 50 µm. Auf weitere Stahlbleche 26S/60/OC wurden Filme mit einer Naßfilmdicke von 8 µm aufgetragen (Beispiel 4.3 und 4.3V).

Dabei wurde die folgenden Ergebnisse erhalten:

Tabelle 1 mechanische Prüfung der beschichteten Bleche

Beispiel	4.1	4.1V	4.2	4.2V	4.3	4.3V
Erichsen-Tiefung in mm	9	9	9	9,5	9,5	9
Erichsen-Schlag in in lb in J	80; 80 9,04; 9,04					
Gitterschnitt	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0	0; 0
T-Bend	0 T	2T; 3T	0 T	2T; 3T	0 T	2T; 3T

$$(1 \text{ in} \cdot \text{lb} = 25,4 \text{ mm} \cdot 0,45359 \text{ kg} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2 = 113,0249 \cdot 10^{-3} \text{ J} = 0,1130249 \text{ J})$$

Die Erichsen-Tiefung wurde gemäß der Norm DIN EN ISO 1520, der Gitterschnitt gemäß der Norm DIN EN ISO 2409 gemessen und ausgewertet. Die angegebene Tiefung ist die Verformung durch eine auftreffende Kugel (in mm), bei der der Lack noch nicht von der verformten Stelle abplatzt. Eine "0" im Gitterschnitt bedeutet, daß keines der durch gitterförmiges Einritzen des gehärteten Lacks entstandenen Quadrate nach Abdecken der Schnitte mit einem Klebeband und Abreißen desselben Einrißstellen zeigt.

Der Erichsen-Schlag-Test wird gemäß der ASTM-Norm D 2794 durchgeführt. Hier wird die Energie angegeben, die eine fallende Kugel hat, wobei sich die Lackschicht an der Ausbeulung (vom Kugelauf treffpunkt abgewandte Seite) noch nicht löst.

Der T-Bend wurde gemäß der Norm ASTM D 4145 bestimmt. Dabei bedeutet
T0 keine Risse bei einer Biegung des Substrats um 180° und kein Haftungsverlust bei
 Abdecken der Biegestelle mit einem Klebeband und Abreißen desselben,
entsprechend bedeuten T1 usw. keine derartige Schädigungsmerkmale bei zweifacher, dreifacher
etc. Biegung im Sinne einer flachen Wicklung jeweils um 180°. Dabei ist der Biegeradius der
ersten Biegung selbstverständlich der geringste.

o-o-o-o

Patentansprüche

1. Strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze ABC enthaltend Bausteine abgeleitet von einem Polyester A, von mehrfunktionellen Isocyanaten B und Hydroxylgruppen enthaltenden olefinisch ungesättigten Monomeren C.
2. Strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze ABC nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyester A abgeleitet sind von zweiwertigen aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkoholen A1 mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, gegebenenfalls von drei- oder mehrwertigen aliphatischen Alkoholen A2 mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, mindestens zweiwertigen aliphatischen oder aromatischen Säuren A3 mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen, und Fettsäuren A4 mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen.
3. Strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze ABC nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyester A zusätzlich Bausteine aufweisen von Polyoxyalkylenpolyolen A1' mit Alky lengruppen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und zahlenmittleren Polymerisationsgraden von 2 bis 40.
4. Strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze ABC nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Massenanteile in der Kondensationsmischung zur Herstellung des Polyesters A für die Komponenten A1 bis A4 2 % bis 20 %, 5 % bis 40 %, 5 % bis 50 %, und 15 % bis 60 % betragen, wobei die Summe der Massenanteile in jedem Fall 100 % ergibt.
5. Strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze ABC nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyester A eine Hydroxylzahl von 0 mg/g bis 150 mg/g und eine Säurezahl von 5 mg/g bis 200 mg/g aufweisen.
6. Beschichtungsmittel enthaltend Reaktivverdünner D sowie strahlenhärtbare ungesättigte Polyesterurethanharze ABC gemäß Anspruch 1.
7. Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktivverdünner D mindestens eine mit dem ungesättigten Polyesterurethanharz copolymerisierbare Doppelbindung pro Molekül enthalten.

8. Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktiv-verdünner **D** eine Hydroxylzahl von 0 mg/g bis 10 mg/g aufweisen.

9. Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Festkörper-Massenanteil 50 % bis 70 % beträgt.

10. Verfahren zum Beschichten von Substraten, umfassend Auftragen eines Beschichtungsmittels nach Anspruch 6 und Härt(en) der Beschichtung durch Bestrahlen mit energiereicher Strahlung.

O-O-O-O-O